

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327875

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L 33/06  
C08K 5/28  
G02B 5/20  
G03F 7/022  
G03F 7/032  
// G02F 1/1333

(21)Application number : 11-141134

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 21.05.1999

(72)Inventor : TAKEUCHI NOBUHIRO  
NISHIO HISAHIRO  
NIWA KAZUAKI  
ENDO MASAYUKI

(54) RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR SPACER UNITED WITH COLOR FILTER PROTECTION FILM OR TFT INTERLAYER INSULATION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radiation-sensitive resin composition which has high rubbing resistance, high-temperature dimensional stability and compression strength by compounding a copolymer formed from an unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride, an unsaturated epoxy compound and other olefinic unsaturated compounds with a 1,2-quinonediazide compound.

SOLUTION: This composition is prepared by compounding 100 pts.wt. copolymer formed from 5-40 wt.% unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride, 10-70 wt.% unsaturated epoxy compound and 10-70 wt.% olefinic unsaturated compounds other than the foregoing compounds with 5-100 pts.wt. 1,2-quinonediazide compound (e.g. 1,2-naphthoquinonediazide sulfonic acid ester). The composition is suitable for forming a color filter protection film or a TFT interlayer insulation film having a column-like spacer for gap controlling.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The admiration radiation nature resin constituent for spacers which was united with the light filter protective coat or TFT interlayer insulation film characterized by containing 1 and 2-quinone diazide compound in the copolymer of [A] (a1) unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid anhydride, an epoxy group (a2) content unsaturated compound, the above (a1), and (a2) the olefin system unsaturated compound of an except, and a list.

[Claim 2] The activity of the admiration radiation nature resin constituent of claim 1 for forming the spacer which was united with the light filter protective coat or the TFT interlayer insulation film.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an admiration radiation nature resin constituent suitable as an object for spacer formation which was united with the light filter protective coat for liquid crystal displays, or the TFT interlayer insulation film, and its activity. It is related with a suitable admiration radiation nature resin [ to form the protective coat for light filters or the interlayer insulation film for TFT which has a pillar-shaped spacer for gap control especially ] constituent, and its activity.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to keep spacing of two substrates constant to a liquid crystal panel conventionally, spacer particles which have a predetermined particle size, such as a glass bead and a plastics bead, are used. These spacers particle had the problem that there is a reflect lump of a spacer, or incident light received dispersion and the contrast of a liquid crystal panel fell, when the above-mentioned spacer existed in effective pixel circles, since it was sprinkled at random on a glass substrate. In order to solve these problems, the approach of forming a spacer with photolithography was proposed. According to this approach, after applying a photopolymer to a substrate and irradiating ultraviolet rays through a predetermined mask, negatives can be developed and the spacer of the shape of the shape of a dot or a stripe can be formed. According to this, a spacer can be formed in locations

other than the effective pixel section, and the above-mentioned problem can be solved. When it is furthermore this approach, since a cel gap is controllable with the spreading thickness of a photopolymer, control of gap width of face is easy, and has the description that precision is high. [0003] When forming a spacer on a light filter or a TFT interlayer insulation film with photolithography, the adhesion between a light filter protective coat or a TFT interlayer insulation film, and a spacer may produce the problem that it is low, and a spacer exfoliates at the time of development, or a spacer separates at the time of orientation film rubbing.

[0004] The approach of forming a protective coat and a spacer simultaneously as one means to solve this problem is proposed (JP,8-114809,A). The spacer formed by this approach is considered to be the effective solution of the problem mentioned above since it was uniting with a protective coat.

[0005] The protective coat or TFT interlayer insulation film which has a pillar-shaped spacer for gap control is asked for rubbing resistance being high so that a poor display may not arise by the ability separating the spacer section by rubbing or deleting. Furthermore, compressive strength is needed for the protective coat or interlayer insulation film which has the above-mentioned spacer so that a configuration may change neither with heat-resistant dimensional stability nor the external pressures concerning a liquid crystal panel, as a configuration does not change with the heat when forming a transparent electrode. However, the ingredient which can be used suitable for the approach of starting is not yet proposed, but it looks forward to the admiration radiation nature resin constituent which gives the protective coat or interlayer insulation film which is excellent in rubbing resistance, heat-resistant dimensional stability, and compressive strength, and which has a pillar-shaped spacer for gap control.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] So, the object of this invention is to offer an admiration radiation nature resin constituent high rubbing resistance so that a poor display may not arise by rubbing and suitable to form the protective coat or TFT interlayer insulation film which was united with the pillar-shaped spacer for gap control with high compressive strength from which a configuration does not change with the external pressures further applied to heat-resistant dimensional stability from which a configuration does not change with heat, or a liquid crystal panel. Other objects of this invention are to offer using it in order to form the protective coat which was united with the spacer in the above-mentioned admiration radiation nature resin constituent of this invention or an interlayer insulation film, the protective coat which was united with especially the pillar-shaped spacer, or an interlayer insulation film. The object and advantage of further others of this invention will become clear from the following explanation.

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the above-mentioned object and advantage of this invention to the 1st [A] (a1) unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid anhydride (It is also hereafter called "a compound (a1)".) Epoxy group (a2) content unsaturated compound (it is also hereafter called "a compound (a2)".) The above (a3) (a1) and (a2) the olefin system unsaturated compound of an except (it is also hereafter called "a compound (a3)".) It is attained by the admiration radiation nature resin constituent for spacers which was united with the light filter protective coat or TFT interlayer insulation film characterized by containing 1 and 2-quinone diazide compound in a copolymer and a list.

[0008] Hereafter, the admiration radiation nature resin constituent of this invention is explained in full detail. The admiration radiation nature resin constituent of this invention is characterized by consisting of a copolymer [A] and 1, and 2-quinone diazide compound [B].

[0009] A copolymer [A] copolymer [A] can be manufactured by carrying out the radical polymerization of a compound (a1), a compound (a2), and the compound (a3) to the bottom of existence of a polymerization initiator in a solvent.

[0010] the configuration unit to which the copolymer [A] used by this invention is guided from a compound (a1) -- a compound (a1) -- and (a2) (a3) -- from -- based on the sum total of the repeating

unit guided, it contains ten to 30% of the weight preferably especially five to 40% of the weight. The copolymer which it is hard coming to dissolve in an alkali water solution, and, on the other hand, exceeds 40 % of the weight has the copolymer this configuration unit of whose is less than 5 % of the weight in the inclination for the solubility over an alkali water solution to become large too much. As a compound (a1), the anhydride of dicarboxylic acid [ , such as monocarboxylic acid; maleic acids, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, and a crotonic acid, a fumaric acid, a citraconic acid mesaconic acid, and an itaconic acid ]; and these dicarboxylic acid is mentioned as a desirable thing, for example. Solubility [ as opposed to copolymerization reactivity and an alkali water solution in an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic anhydride, etc. ] and acquisition are especially used preferably from an easy point among these. These are independent, or are combined and used.

[0011] the configuration unit to which the copolymer [A] used by this invention is guided from a compound (a2) — a compound (a1) — and (a2) (a3) — from — based on the sum total of the repeating unit guided, it contains 20 to 60% of the weight preferably especially ten to 70% of the weight. When this configuration unit is less than 10 % of the weight, it is in the inclination for the reinforcement of the spacer obtained to fall, and when, exceeding 70 % of the weight on the other hand, the preservation stability of a copolymer tends to fall.

[0012] As a compound (a2), for example Metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, alpha-ethyl metaglycidyl acrylate, alpha-n-propyl metaglycidyl acrylate, Alpha-n-butyl metaglycidyl acrylate, an acrylic acid -3, 4-epoxy butyl, A methacrylic acid -3, 4-epoxy butyl, an acrylic acid -6, 7-epoxy heptyl, A methacrylic acid -6, 7-epoxy heptyl, alpha-ethyl acrylic acid -6, 7-epoxy heptyl, o-vinylbenzyl glycidyl ether, m-vinylbenzyl glycidyl ether, p-vinylbenzyl glycidyl ether, etc. are mentioned. Glycidyl methacrylate, a methacrylic acid -6, 7-epoxy heptyl, o-vinylbenzyl glycidyl ether, m-vinylbenzyl glycidyl ether, p-vinylbenzyl glycidyl ether, etc. are preferably used among these from the point which raises copolymerization reactivity and the reinforcement of a spacer obtained. These are independent, or are combined and used.

[0013] the configuration unit to which the copolymer [A] used by this invention is guided from a compound (a3) — a compound (a1) — and (a2) (a3) — from — based on the sum total of the repeating unit guided, it contains 15 to 50% of the weight preferably especially ten to 70% of the weight. When this configuration unit is less than 10 % of the weight, the preservation stability of a copolymer [A] tends to fall, and when, exceeding 70 % of the weight on the other hand, it is hard coming to dissolve a copolymer [A] in an alkali water solution.

[0014] As a compound (a3), for example Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Alkyl methacrylate ester, such as n-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, and t-butyl methacrylate; Methyl acrylate, Acrylic-acid alkyl ester, such as isopropyl acrylate; Cyclohexyl methacrylate, 2-methylcyclohexyl methacrylate and tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan-8-IRU Methacrylate (called dicyclopentanil methacrylate as a trivial name by the technical field concerned), Methacrylic-acid annular alkyl ester, such as dicyclopentanil oxy-ethyl methacrylate and isoboronil methacrylate; Cyclohexyl acrylate, 2-methylcyclohexyl acrylate and tricyclo [5. 2.1.02, 6] Deccan-8-IRU Acrylate (called dicyclopentanil acrylate as a trivial name by the technical field concerned), Acrylic-acid annular alkyl ester, such as isoboronil acrylate; Phenyl methacrylate, Methacrylic-acid aryl ester, such as benzyl methacrylate; Phenyl acrylate, Acrylic-acid aryl ester, such as benzyl acrylate; A diethyl maleate, Dicarboxylic acid diester, such as diethyl fumarate and itaconic-acid diethyl; 2-hydroxyethyl methacrylate, Hydroxyalkyl ester; and styrene, such as 2-hydroxypropyl methacrylate, Alpha methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, vinyltoluene, p-methoxy styrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, acrylamide, methacrylamide, vinyl acetate, 1,3-butadiene, an isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, etc. are mentioned. Styrene, t-butyl methacrylate, dicyclopentanil methacrylate, p-methoxy styrene, 2-methylcyclohexyl acrylate, 1,3-butadiene, etc. are [ among these ] desirable from a point copolymerization reactant and soluble [ over an alkali water solution ]. These are independent, or are combined and used.

[0015] Polystyrene equivalent weight average molecular weight (henceforth "Mw") is desirable, and, as for the copolymer [A] used by this invention, it is desirable  $2 \times 10^3$  to  $1 \times 10^5$  and that it is  $5 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$  more preferably. When development nature, a remaining rate of membrane, etc. fall, and the coat which will be obtained if Mw is less than  $2 \times 10^3$  may be inferior to a pattern configuration, thermal resistance, etc. and  $1 \times 10^5$  is exceeded on the other hand, sensibility may fall or it may be inferior to a pattern configuration.

[0016] The copolymer [A] used by this invention as mentioned above has the carboxyl group and/or the carboxylic anhydride radical, and the epoxy group, and even if it does not use a special curing agent together, it can be made to harden them easily with heating while having suitable solubility to an alkali water solution.

[0017] Without producing the development remainder, in case negatives are developed, the admiration radiation nature resin constituent containing the above-mentioned copolymer [A] does not have \*\*\*\* squirrel \*\*\*\*\*, and can form the protective coat for light filters which was easily united with the spacer of a predetermined pattern, and it.

[0018] As a solvent used for manufacture of a copolymer [A] Specifically For example, ether; ethylene glycol monomethyl ether [, such as an alcohols; tetrahydrofuran ], such as a methanol and ethanol, Glycol ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Methyl-cellosolve acetate, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate; The diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene glycols, such as diethylene-glycol diethylether and diethylene-glycol ethyl methyl ether; Propylene glycol methyl ether, Propylene glycol ethyl ether, the propylene glycol propyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol butyl ether; Propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol ethyl ether acetate and propylene glycol PUROPIRUETERU acetate propylene glycol butyl ether acetate; Propylene glycol methyl ether propionate, Propylene glycol ethyl ether propionate, propylene glycol propyl ether propionate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol butyl ether propionate; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; A methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Ketones; and methyl acetate, such as 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, Ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl methyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, Hydroxyacetic acid methyl, hydroxyacetic acid ethyl, hydroxyacetic acid butyl, Methyl lactate, ethyl lactate, lactic-acid propyl, butyl lactate, 3-hydroxypropionic-acid methyl, 3-hydroxypropionic-acid ethyl, 3-hydroxypropionic-acid protyle, 3-hydroxypropionic-acid butyl, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, Methoxy methyl acetate, methoxy ethyl acetate, methoxy propyl acetate, Methoxy butyl acetate, ethoxy methyl acetate, ethoxy ethyl acetate, ethoxy propyl acetate, Ethoxy butyl acetate, propoxy methyl acetate, propoxy ethyl acetate, Propoxy propyl acetate, propoxy butyl acetate, butoxy methyl acetate, Butoxy ethyl acetate, butoxy propyl acetate, butoxy butyl acetate, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic-acid propyl, 2-methoxy butyl propionate, 2-ethoxy methyl propionate, 2-ethoxy ethyl propionate, 2-ethoxy propionic-acid propyl, 2-ethoxy butyl propionate, 2-butoxy methyl propionate, 2-butoxy ethyl propionate, 2-butoxy propionic-acid propyl, 2-butoxy butyl propionate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-methoxy propionic-acid propyl, 3-methoxy butyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy propionic-acid propyl, 3-ethoxy butyl propionate, 3-propoxy methyl propionate, 3-propoxy ethyl propionate, Ester, such as 3-propoxy propionic-acid propyl, 3-propoxy butyl propionate, 3-butoxy methyl propionate, 3-butoxy ethyl propionate, 3-butoxy propionic-acid propyl, and 3-butoxy butyl propionate, is mentioned.

[0019] As a polymerization initiator used for manufacture of a copolymer [A], what is generally known as a radical polymerization initiator can be used. For example, organic peroxide [, such as an azo compound; benzoyl peroxide /, such as - azobis - (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), /, lauroyl peroxide, t-butylperoxy pivalate, and - azobisisobutyronitril, and 2 and 2 '2, 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2 '1, 1'-screw-(t-butylperoxy) cyclohexane ]; and a hydrogen peroxide are mentioned. When using a

peroxide as a radical polymerization initiator, a peroxide is used with a reducing agent and it is good also as a redox type initiator.

[0020] As 1, 1 used by 2-quinone diazide compound [B] this invention, and a 2-quinone diazide compound [B], 1, 2-benzoquinone diazido sulfonate, 1, 2-naphthoquinonediazide sulfonate, 1, and 2-benzoquinone diazido sulfonic-acid amide and 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonic-acid amide etc. can be mentioned, for example.

[0021] As these examples, 2, 3, a 4-trihydroxy benzophenone-1,2-naphthoquinone azide-4-sulfonate, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1 of trihydroxy benzophenones, such as 2, 4, 6-trihydroxy benzophenone -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonates; 2, 2', and 4 and 4' -- the - tetra-hydroxy benzophenone -1 -- a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 2', 4, and 4' -- the - tetra-hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate -- 2, 3, 4, the 3'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 3, 4, the 3'-tetra-HIROKISHI benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 2, 3, 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 2, 3, 4, and 2'- tetrapod hydroxy-4'-methyl benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 2, 3, 4, and 2'- tetrapod hydroxy-4'-methyl benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 3, 4, and 4'- tetrapod hydroxy-3'-methoxybenzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 3, 4, and 4'- tetra--- hydroxy-3 -- 1 of tetra-hydroxy benzophenones, such as - methoxybenzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonate; 2, and '3, 4, 2' -- The 6'-pentahydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 3, 4, 2', and 6 -- '1 of pentahydroxy benzophenones, such as - pentahydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2-naphthoquinonediazide sulfonate; 2, 4 and 6, 3', 4' -- The 5'-hexa hydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 4, 6, 3', 4', and 5 -- ' - hexa hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate -- 3, 4, 5, 3', 4', and 5 -- ' - hexa hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate -- 3, 4, 5, 3', 4', and 5 -- ' -- 1 of hexa hydroxy benzophenones, such as - hexa hydroxy benzophenone -1 and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, -- a 2-naphthoquinonediazide sulfonate; screw Methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, (2, 4-dihydroxy phenyl) Screw (2, 4-dihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Screw (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Screw (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Tori (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Tori (p-hydroxyphenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, and 1-Tori (p-hydroxyphenyl) ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1, 1, and 1-Tori (p-hydroxyphenyl) ethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, Screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, Screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) methane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2 and 2-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2 and 2-screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 1, 1, the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The 4 and 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The 4 and 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, The screw (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-hydroxy phenylmethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, The screw (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-hydroxy phenylmethane -1, a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - The 1 and 1' - Spirobi indene -5, 6 and 7, 5', 6', 7'-hexanol -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - The 1 and 1' - Spirobi indene -5, 6 and 7, 5', 6', 7'-hexanol -1, a 2-

naphthoquinonediazide-5-sulfonate, 2, 2, 4-trimethyl -7, 2', the 4'-trihydroxy flavan -1, 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate, 2, 2, 4-trimethyl -1 of alkanes (polyhydroxy phenyl), such as 7, 2', the 4'-trihydroxy flavan -1, and a 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate, and 2-naphthoquinonediazide sulfonate are mentioned.

[0022] Moreover, 1 which carried out [ above-mentioned ] instantiation, 1 which changed the ester bond of 2-naphthoquinonediazide sulfonates into amide association, 2-naphthoquinonediazide sulfonic-acid amides, 2 and 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, a 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonic-acid amide, etc. are used suitably. [ for example, ] These 1 and 2-quinone diazide compound are independent, or can be used combining two or more kinds.

[0023] [B] the operating rate of a component -- the [A] component 100 weight section -- receiving -- desirable -- the 5 - 100 weight section -- it is 10 - 50 weight section more preferably. Since there is little acidity generated by the exposure of a radiation when this rate is under 5 weight sections, the difference of the solubility to the alkali water solution used as the developer of the exposure part of a radiation and a non-irradiated part is small, and patterning becomes difficult. Moreover, since the amount of the acid which participates in the reaction of an epoxy group decreases, sufficient thermal resistance and solvent resistance are not acquired. On the other hand, by the exposure of a short-time radiation, when this rate exceeds the 100 weight sections, since the unreacted [B] component remains so much, it becomes difficult for the insolubilization effectiveness to said alkali water solution to be too high, and to develop negatives.

[0024] In the admiration radiation nature resin constituent of <other component> this invention The [C] component which consists of a thermosensitive acid formation compound other than the above-mentioned [A] component and the [B] component if needed, The [G] component which consists of the [D] component which consists of a polymerization nature compound which has at least one ethylene nature partial saturation double bond, the [E] component which consists of an epoxy resin, a [F] component which consists of an adhesion assistant, and a surfactant can be made to contain.

[0025] The thermosensitive acid formation compound which is the above-mentioned [C] component can be used in order to raise thermal resistance and a degree of hardness. As the example, antimony fluoride is mentioned and SAN-AID SI-L80, SAN-AID SI-L110, SAN-AID SI-L150 (above, product made from 3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions Industry), etc. are mentioned as a commercial item.

[0026] [C] The operating rates of a component are below 5 weight sections especially more preferably below 20 weight sections preferably to the [Copolymer A] 100 weight section. When this rate exceeds 20 weight sections, a sludge is generated and patterning becomes difficult.

[0027] [D] As a polymerization nature compound which has at least one ethylene nature partial saturation double bond which is a component, monofunctional (meta) acrylate, 2 organic-functions (meta) acrylate, or the acrylate (meta) of three or more organic functions can be used suitably, for example.

[0028] As the above-mentioned monofunctional (meta) acrylate, for example 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Carbitol (meta) acrylate, isoboronyl (meta) acrylate, 3-methoxy butyl (meta) acrylate, 2-(meta) acryloyloxyethyl-2-hydroxypropyl phthalate, etc. are mentioned. As the commercial item for example, ARONIKKUSU M-101 -- said -- M-111 -- said -- M-114 (Toagosei make) and KAYARAD TC-110S -- said -- TC-120S (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) and the bis-coat 158 -- said -- 2311 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make) is mentioned.

[0029] As the above-mentioned 2 organic-functions (meta) acrylate, for example Ethylene glycol (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 9-nonane JIORUJI (meta) acrylate, Polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Bis-phenoxyethanol fluorene diacrylate, bis-phenoxyethanol fluorene diacrylate, etc. are mentioned. As the commercial item for example, ARONIKKUSU M-210 -- said -- M-240 -- said -- M-6200 (Toagosei make) and KAYARADHDDA -- said -- HX-220 -- said -- R-604 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) and the bis-coat



260 -- said -- 312 -- said -- 335 etc.H.P. (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make) etc. is mentioned.

[0030] As acrylate (meta) of the three or more above-mentioned organic functions For example, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Tori (meta) (AKURIRO yloxy ethyl) phosphate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned. As the commercial item for example, ARONIKKUSU M-309 -- said -- M-400 -- said -- M-405 -- said -- M-450 -- said -- M-7100 -- said -- M-8030 -- said -- M-8060 (Toagosei make) -- KAYARAD TMPTA and this DPHA -- said -- DPCA-20 -- said -- DPCA-30 -- said -- DPCA-60 -- said -- DPCA-120 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make) -- the bis-coat 295 -- said -- 300 -- said -- 360, this GPT, and this 3PA -- said -- 400 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make) etc. is mentioned. the acrylate (meta) of monofunctional [ these ], two organic functions, or three organic functions or more is independent -- it is -- it is combined and used.

[0031] [D] The operating rates of a component are below 30 weight sections more preferably below 50 weight sections to the [Copolymer A] 100 weight section. By making the [D] component contain at such a rate, the thermal resistance of a spacer, surface hardness, etc. which are obtained from the admiration radiation nature resin constituent of this invention can be raised. When this rate exceeds 50 weight sections, the compatibility over the alkali fusibility resin which is a copolymer [A] may become inadequate, and a film dry area may arise at the time of spreading.

[0032] Although it is not limited as an epoxy resin which is the above-mentioned [E] component as long as there is no effect in compatibility, the bisphenol A mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, an annular aliphatic series epoxy resin, a glycidyl ester mold epoxy resin, a glycidyl amine mold epoxy resin, a heterocycle type epoxy resin, the resin that carried out the polymerization (\*\*) of the glycidyl methacrylate can be mentioned preferably. The bisphenol A mold epoxy resin, a cresol novolak mold epoxy resin, a glycidyl ester mold epoxy resin, etc. are desirable in these.

[0033] [E] The operating rates of a component are below 30 weight sections preferably to the [Copolymer A] 100 weight section. When the [E] component contains at such a rate, thermal resistance, surface hardness, etc. of the spacer obtained from the admiration radiation nature resin constituent of this invention can be raised further. When this rate exceeds 30 weight sections, the compatibility over the alkali fusibility resin which is a copolymer [A] becomes inadequate, and sufficient film forming ability is not obtained.

[0034] it is the [F] component in order to improve spreading nature -- a surfactant activity can be carried out. As the commercial item, for example BM-1000, BM-1100 (product made from BM CHEMIE), megger fuck F142D -- said -- F172 -- said -- F173 -- said -- F183 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) -- Fluorad FC-135 and this FC-170C -- said -- FC-430 -- said -- FC-431 (Sumitomo 3M make) -- Sir chlorofluocarbon S-112 -- said -- S-113 -- said -- S-131 -- said -- S-141 -- said -- S-145 -- said -- S-382 -- said -- SC-101 -- said -- SC-102 -- said -- SC-103 -- said -- SC-104 -- said -- SC-105 -- said -- SC-106 (Asahi Glass Co., Ltd. make) -- EFUTOPPU EF301 -- said -- 303 -- said -- 352 (new Akita -- Formation -- make) -- Fluorines, such as SH-28PA, SH-190, SH-193, SZ-6032, SF-8428, DC-57, and DC-190 (product made from Toray Industries Silicone), and a silicone system surfactant are mentioned.

[0035] As a [F] component, in addition, the polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene stearylether and the polyoxyethylene oleyl ether; Polyoxyethylene octyl phenyl ether, Polyoxyethylene aryl ether, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether; A polyoxyethylene JIRAU rate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene dialkyl ester, such as polyoxyethylene distearate; Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), (Meta) Acrylic-acid system copolymer poly flow No.57, 95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), etc. are mentioned.



[0036] These surfactants are more preferably used below 2 weight sections below 5 weight sections to the [Copolymer A] 100 weight section. the case where the amount of a surfactant exceeds 5 weight sections -- the film at the time of spreading -- it becomes easy to produce that.

[0037] Moreover, in order to raise an adhesive property with a base, an adhesion assistant can also be used as a [G] component. The silane coupling agent which a functionality silane coupling agent is used preferably, for example, has reactant substituents, such as a carboxyl group, a methacryloyl radical, an isocyanate radical, and an epoxy group, as such an adhesion assistant is mentioned. Specifically, a trimethoxysilyl benzoic acid, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, vinyltriacetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, gamma-isocyanate propyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0038] Such an adhesion assistant is more preferably used in the amount below 10 weight sections below 20 weight sections to the [Copolymer A] 100 weight section. When the amount of an adhesion assistant exceeds 20 weight sections, it becomes easy to produce the development remainder.

[0039] The admiration radiation nature resin constituent of this invention is prepared by mixing the compounding agent of others like the above to homogeneity at above-mentioned copolymer [A] and 1, and 2-quinone diazide compound [B] list. Usually, it dissolves in a suitable solvent and the admiration radiation nature resin constituent of this invention is used in the state of a solution. For example, the admiration radiation nature resin constituent of a solution condition can be prepared by mixing the compounding agent of copolymer [A], 1, and 2-quinone diazide [B] and others at a predetermined rate.

[0040] As a solvent used for preparation of the admiration radiation nature resin constituent of this invention, each component of copolymer [A], 1, and 2-quinone diazide compound [B] and other compounding agents is dissolved in homogeneity, and each component and the thing which does not react are used.

[0041] Specifically For example, ether; ethylene glycol monomethyl ether [, such as an alcohols; tetrahydrofuran ], such as a methanol and ethanol, Glycol ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Methyl-cellosolve acetate, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as ethylcellosolve acetate; The diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycols, such as diethylene glycol monoethyl ether and diethylene-glycol wood ether; Propylene glycol methyl ether, Propylene glycol ethyl ether, the propylene glycol propyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol butyl ether; Propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol ethyl ether acetate, propylene glycol PUROIUETERU acetate propylene glycol butyl ether acetate, Which propylene glycol alkyl ether acetate; Propylene glycol methyl ether propionate, Propylene glycol ethyl ether propionate, propylene glycol propyl ether propionate, Propylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol butyl ether propionate; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; A methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, Ketones; and methyl acetate, such as 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, Ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl methyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, Hydroxyacetic acid methyl, hydroxyacetic acid ethyl, hydroxyacetic acid butyl, Methyl lactate, ethyl lactate, lactic-acid propyl, butyl lactate, 3-hydroxypropionic-acid methyl, 3-hydroxypropionic-acid ethyl, 3-hydroxypropionic-acid propyl, 3-hydroxypropionic-acid butyl, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid methyl, Methoxy methyl acetate, methoxy ethyl acetate, methoxy propyl acetate, Methoxy butyl acetate, ethoxy methyl acetate, ethoxy ethyl acetate, ethoxy propyl acetate, Ethoxy butyl acetate, propoxy methyl acetate, propoxy ethyl acetate, Propoxy propyl acetate, propoxy butyl acetate, butoxy methyl acetate, Butoxy ethyl acetate, butoxy propyl acetate, butoxy butyl acetate, 2-methoxy methyl propionate, 2-methoxy ethyl propionate, 2-methoxy propionic-acid propyl, 2-methoxy butyl propionate, 2-ethoxy methyl propionate, 2-ethoxy ethyl propionate, 2-ethoxy propionic-acid propyl, 2-ethoxy butyl propionate, 2-butoxy methyl propionate, 2-butoxy ethyl propionate, 2-butoxy propionic-acid propyl, 2-butoxy butyl propionate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-methoxy propionic-acid propyl, 3-methoxy butyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy propionic-acid propyl, 3-ethoxy butyl propionate, 3-propoxy methyl propionate, 3-

propoxy ethyl propionate, Ester, such as 3-propoxy propionic-acid propyl, 3-propoxy butyl propionate, 3-butoxy methyl propionate, 3-butoxy ethyl propionate, 3-butoxy propionic-acid propyl, and 3-butoxy butyl propionate, is mentioned.

[0042] In these solvents, glycol ether, ethylene glycol alkyl ether acetate, ester, and diethylene glycols are preferably used from solubility, reactivity with each component, and the ease of carrying out of formation of a paint film.

[0043] Furthermore, a high-boiling point solvent can also be used together with said solvent. As a high-boiling point solvent which can be used together, for example N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methylformanilide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, benzyl ethyl ether, Dihexyl ether, acetonylacetone, an isophorone, a caproic acid, A caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, a phenyl cellosolve acetate, etc. are mentioned.

[0044] Moreover, an activity can also be presented with it after filtering the constituent solution prepared as mentioned above using the Millipore filter of about 0.2 micrometers of apertures etc.

[0045] The admiration radiation nature resin constituent of formation this invention of the protective coat or interlayer insulation film which has a spacer can be applied to a substrate substrate front face with a light filter, and can be used as a paint film by removing a solvent by prebake. As the method of application, various kinds of approaches, such as a spray method, the roll coat method, and the revolution applying method, are employable. Moreover, although the conditions of prebake change with the class of each component, blending ratio of coal, etc., they are usually a 1 – 15-minute about room at 70–90 degrees C. Next, radiations, such as ultraviolet rays, are irradiated through a predetermined pattern mask at the paint film by which prebake was carried out, negatives are further developed with a developer, a protective coat part or an interlayer insulation film part is developed, and a predetermined pattern is formed. A visible ray, ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, etc. are included by the radiation. Any, such as a liquid peak method, a dipping method, and the shower method, are sufficient as the development approach, and developing time is usually for 30 – 180 seconds.

[0046] As the above-mentioned developer, an alkali water solution, for example, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, Inorganic alkali, such as a sodium carbonate, a sodium silicate, a meta-sodium silicate, and ammonia; Ethylamine, The 1st class amines, such as n propylamine; Secondary amine; trimethylamines, such as diethylamine and G n propylamine, Tertiary amine, such as methyl diethylamine, dimethyl ethylamine, and triethylamine; Dimethylethanolamine, Tertiary amine, such as methyldiethanolamine and triethanolamine; A pyrrole, A piperidine, N-methyl piperidine, N-methyl pyrrolidine, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]–7-undecene, Annular tertiary amine, such as 1 and 5-diazabicyclo [4.3.0]–5-nonene; A pyridine, Aromatic series tertiary amine, such as a collidine, a lutidine, and a quinoline; the water solution of quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide, can be used. Moreover, the water solution which carried out suitable amount addition of a water-soluble organic solvent and/or surfactants, such as a methanol and ethanol, can also be used for the above-mentioned alkali water solution as a developer.

[0047] after development and a stream — the protective coat or interlayer insulation film which has a spacer is formed by washing for 30 – 90 seconds and carrying out an air dried with the compressed air or compression nitrogen further. Radiations, such as ultraviolet rays, are irradiated at the formed pattern, and after that, with heating apparatus, such as a hot plate and oven, if it is on predetermined time, for example, a hot plate, in predetermined temperature, for example, 150–250 degrees C, about this pattern, in 5 – 30 minutes, and in oven, the protective coat or interlayer insulation film which has the target spacer can be obtained by carrying out heat-treatment for 30 – 90 minutes. The height of a spacer is controllable by the dose of developer concentration, developing time, and a radiation.

[0048]

[Example] Although a synthetic example, an example, and the example of a comparison are shown below

and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to the following examples.

[0049] The 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 7 weight section and the diethylene-glycol wood ether 200 weight section were taught to the flask equipped with synthetic example 1 cooling pipe and the agitator. After teaching and carrying out the nitrogen purge of the styrene 25 weight section, the methacrylic-acid 25 weight section, and the glycidyl methacrylate 50 weight section succeedingly, stirring was begun gently. The temperature of a solution was raised at 70 degrees C, and the polymer solution which holds this temperature for 5 hours and contains a copolymer [A-1] was obtained. The solid content concentration of the obtained polymer solution was 33.6 % of the weight, and the weight average molecular weight of a polymer was 25,000. In addition, weight average molecular weight is GPC (it is the polystyrene conversion average molecular weight measured using gel permeation chromatography (HLC[ by TOSOH CORP. ]- 8020)).

[0050] The 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 7 weight section and the diethylene-glycol ethyl methyl ether 200 weight section were taught to the flask equipped with synthetic example 2 cooling pipe and the agitator. After teaching and carrying out the nitrogen purge of the styrene 10 weight section, the methacrylic-acid 25 weight section, the glycidyl methacrylate 45 weight section, and the dicyclopentanyl methacrylate 20 weight section succeedingly, stirring was begun gently. The temperature of a solution was raised at 70 degrees C, and the polymer solution which holds this temperature for 5 hours and contains a copolymer [A-3] was obtained. The solid content concentration of the obtained polymer solution was 33.5 % of the weight, and the weight average molecular weight of a polymer was 24000.

[0051] The 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 7 weight section and the propylene glycol methyl ether acetate 200 weight section were taught to the flask equipped with synthetic example 3 cooling pipe and the agitator. After teaching and carrying out the nitrogen purge of the styrene 15 weight section, the methacrylic-acid 25 weight section, the glycidyl methacrylate 30 weight section, and the p-vinylbenzyl glycidyl ether 30 weight section succeedingly, stirring was begun gently. The temperature of a solution was raised at 70 degrees C, and the polymer solution which holds this temperature for 5 hours and contains a copolymer [A-3] was obtained. The solid content concentration of the obtained polymer solution was 33.0 % of the weight, and the weight average molecular weight of a polymer was 21000.

[0052] The 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 7 weight section and the diethylene-glycol ethyl methyl ether 200 weight section were taught to the flask equipped with synthetic example 4 cooling pipe and the agitator. After teaching and carrying out the nitrogen purge of the styrene 5 weight section, the methacrylic-acid 25 weight section, the glycidyl methacrylate 45 weight section, and the dicyclopentanyl methacrylate 20 section succeedingly, the 1,3-butadiene 5 weight section was taught further, and stirring was begun gently. The temperature of a solution was raised at 70 degrees C, and the polymer solution which holds this temperature for 5 hours and contains a copolymer [A-4] was obtained. The solid content concentration of the obtained polymer solution was 33.5% weight, and the weight average molecular weight of a polymer was 21000.

[0053] The polymer solution obtained in the example 1 of preparation composition of the feeling radiation nature resin constituent of example 1 (equivalent to the copolymer [A-1] 100 weight section), As a component [B] 4, 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol (one mol) and 1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride The condensate (4 and 4'-[1-[4-[1-[4-hydroxyphenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol -1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate) 30 weight section with (two mols) is mixed. After making it dissolve in diethylene-glycol wood ether so that solid content concentration may become 32% of the weight, it filtered with the Millipore filter of 0.2 micrometers of apertures, and the solution (S-1) of an admiration radiation nature resin constituent was prepared.

[0054] (I) After using the spinner on the formation glass substrate of a protective coat with a spacer

and applying the above-mentioned constituent solution (S-1), prebake was carried out on the hot plate for 3 minutes at 90 degrees C, and the paint film of 6 micrometers of thickness was formed.

[0055] The predetermined pattern mask was used for the paint film obtained above, and the ultraviolet rays whose reinforcement in 365nm is 10 mW/cm<sup>2</sup> were irradiated for 5 seconds at the protective coat section. Subsequently, after developing negatives for 90 seconds at 25 degrees C with the 0.2 % of the weight water solution of tetramethylammonium hydroxide, style backwashing by water during 1 minute was carried out with pure water. By these actuation, the pattern pars basilaris ossis occipitalis was able to form the protective coat pattern which has the spacer of a 12 micrometerx12-micrometer angle. Subsequently, the reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays which are 10 mW/cm<sup>2</sup> for 30 seconds on the whole surface.

[0056] For 2 minutes, the thin film with a protective coat which has the spacer formed above is heated for 60 minutes at 220 degrees C, was further, stiffened in oven after heating, at 120 degrees C with the hot plate, and the thin film with a spacer whose thickness of a protective coat is 1.5 micrometers in height of 3.5 micrometers of a spacer was obtained (the height of a spacer here means the height from a protective coat top face to the spacer upper part).

[0057] (II) The compressive strength of the spacer section of the thin film with a spacer obtained by the assessment above (I) of spacer reinforcement was evaluated using the minute compression tester (MCTM-200, Shimadzu make). By the flat-surface indenter with a diameter of 50 micrometers, the load was added to the spacer section with constant speed (0.27gf/sec.), and \*\*\*\*\* was measured for a load (breaking load) when a crack and destruction arise in a spacer, and distortion (destructive distortion: compression at the time of destruction thing which expressed with % the value which broke the variation rate by the spacer high) (measurement temperature: 23 degrees C). A result is shown in a table 1.

[0058] (III) The cross-section configuration of the thin film with a spacer formed by the assessment above (I) of the cross-section configuration of a thin film with a spacer was observed with the scanning electron microscope. The valuation basis of a cross-section configuration is shown in drawing 1 . The case where a rectangle or a trapezoid spacer was formed on a thin film like A or B in a configuration was made into fitness (O), and when distortion arose in the spacer section and the boundary section of a thin film like C or a film dry area was looked at by the thin film section like D, it considered as the defect (x).

[0059] (IV) The thin film pattern with a spacer formed by the assessment above (I) of heat-resistant deformation was heated at 250 degrees C among oven for 60 minutes. The height of a spacer and the rate of a dimensional change of protective coat section thickness are before and after heating, and the time of the cross-section configuration of a pattern transforming the time of there being no change in a cross-section configuration within 5% in the above (III) in addition to A and B, when O and the rate of a dimensional change exceed 5% was made into x.

[0060] (V) The permeability of 400-800nm of the protective coat section was measured using the assessment spectrophotometer (150-20 mold double beam (Hitachi, Ltd. make)) of transparency. [\*\*] and less than 90% of case were made [ the case where the minimum permeability exceeded 95% at this time ] into [x] for [O] and 90 - 95% of case.

[0061] (VI) The assessment measurement board of thermochromism was heated in 250-degree C oven for 1 hour, and change of the permeability of the protective coat section before and behind heating estimated thermochromism. The case where it exceeded [\*\*] and 10% for the case where they are [O] and 5 - 10% about the case where the rate of change at this time is less than 5% was made into [x]. In addition, it asked for permeability like assessment of (V) transparency.

[0062] (VII) The squares tape friction test after the assessment pressure cooker trial (120 degrees C, 100% of humidity, 4 hours) of adhesion estimated. The assessment result was expressed with the number of the squares which remained among the 100 squares.

[0063] (VIII) AL3046 (product made from JIEI S R) was applied to the substrate obtained by the

assessment above (I) of rubbing resistance with the printing machine for liquid crystal orientation film spreading as a liquid crystal orientation agent, it dried at 180 degrees C for 1 hour, and the paint film of 0.05 micrometers of desiccation thickness was formed. The rubbing machine which has the roll which twisted the cloth made of nylon around this paint film performed rubbing processing with the passing speed of 1cm/second of engine-speed 500rpm of a roll, and a stage. the case where the spacer pattern separated, or the spacer was deleted at this time, and the spacer high becomes low — a defect (x) and peeling — it could delete and rubbing resistance was evaluated by making into fitness (O) the case where there is no \*\*.

[0064] In example 2 example 1, the polymer solution which contains a copolymer [A-2] instead of the polymer solution containing a copolymer [A-1] was used, and also the constituent solution (S-2) was prepared like the example 1, and it evaluated. A result is shown in a table 1.

[0065] In example 3 example 1, the polymer solution which contains a copolymer [A-3] instead of the polymer solution containing a copolymer [A-1] was used, and also the constituent solution (S-3) was prepared like the example 2, and it evaluated. A result is shown in a table 1.

[0066] In example 4 example 1, the polymer solution which contains a copolymer [A-4] instead of the polymer solution containing a copolymer [A-1] was used, and also the constituent solution (S-4) was prepared like the example 1, and it evaluated. A result is shown in a table 1.

[0067] In example 5 example 2 As a component [B] 1, 1, 3-tris 2 — the condensate (1, 1, and the 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane -1 —) of a 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl-3-phenyl propane (one mol) and 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride (1.9 mols) Like the example 1, \*\*\*\* for 30 weight sections etc. prepared the constituent solution (S-6), and evaluated the 2-naphthoquinonediazide-4-sulfonate. A result is shown in a table 1.

[0068] As a component [B], like the example 1, \*\*\*\* for 30 weight sections etc. prepared the constituent solution (S-8), and evaluated the condensate (2, 3, 4-trihydroxy benzophenone -1, 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonate) of 2, 3, and 4-trihydroxy benzophenone (one mol) and 1 and 2-naphthoquinonediazide-5-sulfonic-acid chloride (2.6 mols) in example 6 example 2. A result is shown in a table 1.

[0069] As an adhesion assistant, as the gamma-glycidoxypopyltrimetoxysilane 5 weight section and a surfactant, 0.05 weight \*\*\*\*\* etc. prepared the constituent solution (S-7), and evaluated BM-1000 like the example 1 in example 7 example 2. A result is shown in a table 1.

[0070] As an epoxy resin, like the example 1, 5 weight \*\*\*\*\* etc. prepared the constituent solution (S-8), and evaluated Epicoat 828 in example 8 example 2. A result is shown in a table 1.

[0071]

[A table 1]

	保護膜膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	スペーサー 高さ( $\mu\text{m}$ )	破壊荷重 (gf)	破壊歪み (%)	断面形状	耐熱変形 (%)	透明性 (%)	耐熱変色性 (%)	密着性	ラビング 耐性
実施例1	1.5	3.5	14.0	65	B(O)	1.2(O)	98.2(O)	0.7(O)	100	O
実施例2	1.1	4.0	12.6	68	A(O)	2.8(O)	97.5(O)	1.0(O)	100	O
実施例3	1.2	3.9	13.6	66	B(O)	3.9(O)	96.3(O)	1.8(O)	100	O
実施例4	1.1	4.2	12.3	69	B(O)	4.5(O)	95.1(O)	2.9(O)	100	O
実施例5	1.5	3.6	14.5	66	B(O)	3.1(O)	97.8(O)	1.3(O)	100	O
実施例6	1.6	3.6	14.9	64	B(O)	3.3(O)	95.5(O)	1.5(O)	100	O
実施例7	1.4	3.7	13.3	67	B(O)	3.0(O)	96.9(O)	1.8(O)	100	O
実施例8	1.5	3.6	15.3	70	A(O)	2.2(O)	96.4(O)	2.3(O)	100	O

[0072]

[Effect of the Invention] A suitable admiration radiation nature resin constituent to form the protective coat which has a pillar-shaped spacer for gap control with high compressive strength from which a configuration does not change with the external pressures concerning high rubbing resistance which a poor display does not produce by rubbing, high thermal resistance which does not have change or discoloration of a configuration by heat, or a liquid crystal panel according to this invention can be offered. The admiration radiation nature resin constituent of this invention can be used for a thin film transistor (TFT) mold liquid crystal display component also as an interlayer insulation film (it has a pillar-shaped spacer for gap control) for insulating between wiring arranged in the shape of a layer besides the protective coat with a spacer of a light filter. Moreover, when forming the interlayer insulation film of a TFT-liquid-crystal display device in a coloring layer, the protective coat which has a pillar-shaped spacer for gap control using the constituent of this invention can be formed on the interlayer insulation film which consists of a coloring layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view having shown the cross-section configuration of a protective coat of having a spacer.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-327875  
(P2000-327875A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/28		C 0 8 K 5/28	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 9 0
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	4 J 0 0 2
7/032	5 0 1	7/032	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-141134

(22) 出願日 平成11年 5 月21日 (1999. 5. 21)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地 2 丁目11番24号

(72) 発明者 竹内 信弘

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 西尾 壽浩

東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター保護膜または T F T 層間絶縁膜と一体となったスペーサー用感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ラビングにより表示不良が生じないようラビング耐性が高く、さらに、熱により形状が変化しないような耐熱寸法安定性や液晶パネルにかかる外部圧力により形状が変化しないような高い圧縮強度を持つギャップ制御用柱状スペーサーと一体となった保護膜または層間絶縁膜を形成するのに好適な感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 [A] (a 1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、(a 3) 前記 (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに [B] 1, 2-キノンジアジド化合物を含有するカラーフィルター保護膜または T F T 層間絶縁膜と一体となったスペーサー用感放射線性樹脂組成物。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] (a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、

(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物および

(a 3) 前記 (a 1) および (a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物の共重合体、並びに

[B] 1, 2-キノンジアジド化合物を含有することを特徴とするカラーフィルター保護膜またはTFT層間絶縁膜と一体となったスペーサー用感放射線性樹脂組成物。

【請求項2】 カラーフィルター保護膜またはTFT層間絶縁膜と一体となったスペーサーを形成するための請求項1の感放射線性樹脂組成物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置用のカラーフィルター保護膜またはTFT層間絶縁膜と一体となったスペーサー形成用として好適な感放射線性樹脂組成物およびその使用に関する。特にギャップ制御用柱状スペーサーを有するカラーフィルター用保護膜またはTFT層間絶縁膜を形成するのに好適な感放射線性樹脂組成物およびその使用に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶パネルには2枚の基板の間隔を一定に保つために所定の粒径を有するガラスビーズ、プラスチックビーズ等のスペーサー粒子が使用されている。これらスペーサー粒子は、ガラス基板上にランダムに散布されるため、有効画素部内に上記スペーサーが存在すると、スペーサーの写り込みがあったり、入射光が散乱を受け液晶パネルのコントラストが低下するという問題があった。これらの問題を解決するためにスペーサーをフォトリソグラフィにより形成する方法が提案された。この方法によれば、感光性樹脂を基板に塗布し所定のマスクを介し紫外線を照射した後、現像してドット状やストライプ状のスペーサーを形成することができる。これによると有効画素部以外の場所にスペーサーを形成することができ上記問題を解決できる。さらにこの方法だと、セルギャップを感光性樹脂の塗布膜厚によりコントロールできるためギャップ幅のコントロールが容易で、精度が高いという特徴もある。

【0003】フォトリソグラフィによりスペーサーをカラーフィルターまたはTFT層間絶縁膜の上に形成する場合、カラーフィルター保護膜またはTFT層間絶縁膜とスペーサーとの間の密着性が低く、現像時にスペーサーが剥離したり、配向膜ラビング時にスペーサーが剥がれるという問題を生じることがある。

【0004】この問題を解決する一つ的手段として保護膜とスペーサーを同時に形成する方法が提案されている（特開平8-114809号公報）。この方法により形成されたスペーサーは保護膜と一体化しているため上述

2

した問題の有効な解決策と考えられる。

【0005】ギャップ制御用柱状スペーサーを有する保護膜またはTFT層間絶縁膜には、ラビングによりスペーサー部が剥がれたり、削れたりすることにより表示不良が生じないようにラビング耐性が高いことが求められる。さらに、上記のスペーサーを有する保護膜または層間絶縁膜には透明電極を成膜する時の熱により形状が変化しないよう耐熱寸法安定性や、液晶パネルにかかる外部圧力により形状が変化しないよう圧縮強度が必要とされる。しかし、かかる方法に好適に使用できる材料はいまだ提案されておらず、ラビング耐性、耐熱寸法安定性、圧縮強度に優れる、ギャップ制御用柱状スペーサーを有する保護膜または層間絶縁膜を与える感放射線性樹脂組成物が待望されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】それ故、本発明の目的は、ラビングにより表示不良が生じないようにラビング耐性が高く、さらに、熱により形状が変化しないような耐熱寸法安定性や液晶パネルにかかる外部圧力により形状が変化しないような高い圧縮強度を持つギャップ制御用柱状スペーサーと一体となった保護膜またはTFT層間絶縁膜を形成するのに好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、本発明の上記感放射線性樹脂組成物を、スペーサーと一体となった保護膜または層間絶縁膜、特に柱状スペーサーと一体となった保護膜または層間絶縁膜を形成するために使用することを提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第1に、[A] (a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物（以下、「化合物(a 1)」ともいう。）、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「化合物(a 2)」ともいう。）、(a 3) 前記(a 1) および(a 2) 以外のオレフィン系不飽和化合物（以下、「化合物(a 3)」ともいう。）の共重合体、並びに[B] 1, 2-キノンジアジド化合物を含有することを特徴とするカラーフィルター保護膜またはTFT層間絶縁膜と一体となったスペーサー用感放射線性樹脂組成物により達成される。

【0008】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について詳述する。本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体[A] および1, 2-キノンジアジド化合物[B] からなることを特徴とする。

## 【0009】共重合体[A]

共重合体[A] は、化合物(a 1)、化合物(a 2) および化合物(a 3) を溶媒中で、重合開始剤の存在下にラジカル重合することによって製造することができる。

【0010】本発明で用いられる共重合体[A] は、化

(3)

3

合物 (a 1) から誘導される構成単位を、化合物 (a 1)、(a 2) および (a 3) から誘導される繰返し単位の合計に基づいて、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%含有している。この構成単位が5重量%未満である共重合体は、アルカリ水溶液に溶解しにくくなり、一方40重量%を超える共重合体はアルカリ水溶液に対する溶解性が大きくなりすぎる傾向にある。化合物 (a 1) としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；およびこれらジカルボン酸の無水物を好ましいものとして挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などが共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手が容易である点から特に好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0011】本発明で用いられる共重合体 [A] は、化合物 (a 2) から誘導される構成単位を、化合物 (a 1)、(a 2) および (a 3) から誘導される繰返し単位の合計に基づいて、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~60重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は得られるスペーサーの強度が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【0012】化合物 (a 2) としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 $\alpha$ -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどが共重合反応性および得られるスペーサーの強度を高める点から好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0013】本発明で用いられる共重合体 [A] は、化合物 (a 3) から誘導される構成単位を、化合物 (a 1)、(a 2) および (a 3) から誘導される繰返し単位の合計に基づいて、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは15~50重量%含有している。この構成単位が10重量%未満の場合は、共重合体 [A] の保存安定性が低下する傾向にあり、一方70重量%を超える場合は共重合体 [A] がアルカリ水溶液に溶解しにくくなる。

4

【0014】化合物 (a 3) としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イルメタクリレート（当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルメタクリレートといわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートなどのメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デカン-8-イルアクリレート（当該技術分野で慣用名としてジシクロペンタニルアクリレートといわれている）、イソボロニルアクリレートなどのアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらのうち、スチレン、t-ブチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエンなどが共重合反応性およびアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0015】本発明で用いられる共重合体 [A] は、ポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という）が、好ましくは、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが望ましい。Mwが $2 \times 10^3$ 未満であると、得られる被膜は、現像性、残膜率などが低下したり、またパターン形状、耐熱性などに劣ることがあり、一方 $1 \times 10^5$ を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。

【0016】上記のように本発明で用いられる共重合体 [A] は、カルボキシル基および/またはカルボン酸無水物基ならびにエポキシ基とを有しており、アルカリ水溶液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬

50

化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させること

(4)

5

ができる。

【0017】上記の共重合体【A】を含む感光性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく、また膜べりすることなく、容易に所定パターン của スペーサーおよびそれと一体となったカラーフィルター用保護膜を形成することができる。

【0018】共重合体【A】の製造に用いられる溶媒としては、具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢

6

酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0019】共重合体【A】の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用できる。例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシバレート、1,1'-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

#### 【0020】1,2-キノンジアジド化合物【B】

本発明で用いられる1,2-キノンジアジド化合物

【B】としては、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミドおよび1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げることができる。

【0021】これらの具体例としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；2,2',

(5)

7

4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2, 3, 4, 2', 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノ

8

ンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の(ポリヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

【0022】また、上記例示した1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類のエステル結合をアミド結合に変更した1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド等も好適に使用される。これらの1, 2-キノ

9

ジアジド化合物は単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0023】[B]成分の使用割合は、[A]成分100重量部に対して、好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～50重量部である。この割合が5重量部未満の場合には、放射線の照射によって生成する酸量が少ないため、放射線の照射部分と未照射部分との現像液となるアルカリ水溶液に対する溶解度の差が小さく、パターンニングが困難となる。また、エポキシ基の反応に関与する酸の量が少なくなるため、十分な耐熱性および耐溶剤性が得られない。一方、この割合が100重量部を超える場合には、短時間の放射線の照射では、未反応の[B]成分が多量に残存するため、前記アルカリ水溶液への不溶化効果が高すぎて現像することが困難となる。

【0024】<その他の成分>本発明の感放射線性樹脂組成物においては、上記の[A]成分および[B]成分の他に、必要に応じて、感熱性酸生成化合物よりなる[C]成分、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物よりなる[D]成分、エポキシ樹脂よりなる[E]成分、密着助剤よりなる[F]成分および界面活性剤よりなる[G]成分を含有させることができる。

【0025】上記[C]成分である感熱性酸生成化合物は、耐熱性や硬度を向上させるために用いることができる。その具体例としては、フッ化アンチモン類が挙げられ、市販品としては、サンエイDSI-L80、サンエイDSI-L110、サンエイDSI-L150（以上、三新化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0026】[C]成分の使用割合は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは特に5重量部以下である。この割合が20重量部を超える場合には、析出物が発生し、パターンニングが困難となる。

【0027】[D]成分である少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、例えば単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレートまたは3官能以上の（メタ）アクリレートを好適に用いることができる。

【0028】上記単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-101、同M-111、同M-114（東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、同TC-120S（日本化薬（株）製）、ビスコート158、同2311（大阪有機化学工業（株）製）が挙げられる。

(6)

10

【0029】上記2官能（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコール（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200（東亜合成（株）製）、KAYARADHDDA、同HX-220、同R-604（日本化薬（株）製）、ビスコート260、同312、同335HP（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0030】上記3官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイロキシエチル）フォスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられ、その市販品としては、例えばアロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060（東亜合成（株）製）、KAYARADTMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120（日本化薬（株）製）、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400（大阪有機化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの単官能、2官能または3官能以上の（メタ）アクリレートは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0031】[D]成分の使用割合は、共重合体[A]100重量部に対して、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下である。このような割合で[D]成分を含有させることにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られるスペーサーの耐熱性および表面硬度等を向上させることができる。この割合が50重量部を超える場合には、共重合体[A]であるアルカリ可溶性樹脂に対する相容性が不十分となり、塗布時に膜荒れが生じることがある。

【0032】上記[E]成分であるエポキシ樹脂としては、相溶性に影響がないかぎり限定されるものではないが、好ましくはビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレートを（共）重合した樹脂等を挙げることができる。

50 これらの中、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、クレゾ

(7)

11

ールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等が好ましい。

【0033】[E]成分の使用割合は、共重合体[A] 100重量部に対して、好ましくは30重量部以下である。このような割合で[E]成分が含有されることにより、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られるスペーサーの、耐熱性および表面硬度等をさらに向上させることができる。この割合が30重量部を超える場合には、共重合体[A]であるアルカリ可溶性樹脂に対する相溶性が不十分となり、十分な塗膜形成能が得られない。

【0034】塗布性を向上するため[F]成分である界面活性剤を使用することができる。その市販品としては、例えばBM-1000、BM-1100 (BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431 (住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106 (旭硝子(株)製)、エフトップEF301、同303、同352 (新秋田化成(株)製)、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190 (東レシリコン(株)製)などフッ素およびシリコン系界面活性剤が挙げられる。

【0035】その他にも、[F]成分としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341 (信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロンNo. 57、95 (共栄社油脂化学工業(株)製)などが挙げられる。

【0036】これらの界面活性剤は、共重合体[A] 100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で用いられる。界面活性剤の量が5重量部を超える場合は、塗布時の膜あれが生じやすくなる。

【0037】また基体との接着性を向上させるために[G]成分として接着助剤を使用することもできる。このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応

12

性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。

具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0038】このような接着助剤は、共重合体[A] 100重量部に対して、好ましくは20重量部以下、より好ましくは10重量部以下の量で用いられる。接着助剤の量が20重量部を超える場合は、現像残りが生じやすくなる。

【0039】本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体[A]および1,2-キノンジアジド化合物

[B]並びに上記の如きその他の配合剤を均一に混合することによって調製される。通常、本発明の感放射線性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体[A]、1,2-キノンジアジド[B]およびその他の配合剤を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

【0040】本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、共重合体[A]、1,2-キノンジアジド化合物[B]およびその他の配合剤の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

【0041】具体的には、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、などのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート



(8)

13

類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

【0042】これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

【0043】さらに前記溶媒とともに高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエー

14

テル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

【0044】また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2 μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0045】スペーサーを有する保護膜または層間絶縁膜の形成

本発明の感放射線性樹脂組成物は、カラーフィルターを持つ下地基板表面に塗布し、プレバークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法として、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。また、プレバークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70～90℃で1～15分間程度である。次にプレバークされた塗膜に所定パターンマスクを介して紫外線などの放射線を照射し、さらに現像液により現像し、保護膜部分または層間絶縁膜部分を現像して所定パターンを形成する。放射線には可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線およびX線等が包含される。現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー法などのいずれでもよく、現像時間は通常30～180秒間である。

【0046】上記現像液としては、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの1級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの2級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミンなどの3級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの3級アミン類；ピロール、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどの環状3級アミン類；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリンなどの芳香族3級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒および／または界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0047】現像後、流水洗浄を30～90秒間行い、さらに圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、スペーサーを有する保護膜または層間絶縁膜が形成され



(9)

15

る。形成されたパターンに紫外線などの放射線を照射し、その後このパターンを、ホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オープン中では30～90分間加熱処理することにより目的とするスペーサーを有する保護膜または層間絶縁膜を得ることができる。スペーサーの高さは、現像液濃度、現像時間および放射線の照射量により制御できる。

## 【0048】

【実施例】以下に合成例、実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0049】合成例1

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部およびジエチレングリコールジメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン25重量部、メタクリル酸25重量部およびメタクリル酸グリシジル50重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-1]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は33.6重量%であり、重合体の重量平均分子量は25,000であった。なお、重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(東ソー(株)製HLC-8020))を用いて測定したポリスチレン換算平均分子量である。

## 【0050】合成例2

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン10重量部、メタクリル酸25重量部、メタクリル酸グリシジル45重量部およびジシクロペンタニルメタクリレート20重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-3]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は33.5重量%であり、重合体の重量平均分子量は、24000であった。

## 【0051】合成例3

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン15重量部、メタクリル酸25重量部、メタクリル酸グリシジル30重量部およびp-ビニルベンジルグリシジルーエーテル30重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-3]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は33.0重量%であ

16

り、重合体の重量平均分子量は、21000であった。

## 【0052】合成例4

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7重量部およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きスチレン5重量部、メタクリル酸25重量部、メタクリル酸グリシジル45重量部およびジシクロペンタニルメタクリレート20部を仕込み窒素置換した後さらに1,3-ブタジエン5重量部を仕込みゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体[A-4]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は33.5重量%であり、重合体の重量平均分子量は、21000であった。

## 【0053】実施例1

感放射線性樹脂組成物の調製

合成例1で得られた重合体溶液(共重合体[A-1]100重量部に相当)と、成分[B]として4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2モル)との縮合物(4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル)30重量部とを混合し、固形分濃度が32重量%になるようにジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのミリポアフィルタで濾過して感放射線性樹脂組成物の溶液(S-1)を調製した。

## 【0054】(I) スペーサー付き保護膜の形成

ガラス基板上にスピナーを用いて、上記組成物溶液(S-1)を塗布した後、90℃で3分間ホットプレート上でブレバークして膜厚6μmの塗膜を形成した。

【0055】上記で得られた塗膜に所定パターンマスクを用いて、365nmでの強度が10mW/cm<sup>2</sup>である紫外線を保護膜部に5秒間照射した。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.2重量%水溶液で25℃で90秒間現像した後、純水で1分間流水洗浄した。これらの操作により、パターン底部が12μm×12μm角のスペーサーを有する保護膜パターンを形成することができた。次いで、365nmでの強度が10mW/cm<sup>2</sup>である紫外線を全面に30秒間照射した。

【0056】上記で形成されたスペーサーを有する保護膜付き薄膜をホットプレートで120℃で2分間加熱後、さらにオープン中で220℃で60分間加熱し、硬化させてスペーサーの高さ3.5μmで保護膜の膜厚が1.5μmのスペーサー付き薄膜を得た(ここでのスペーサーの高さとは保護膜上面からスペーサー上部までの高さを言う)。

(10)

17

## 【0057】(II) スペーサー強度の評価

上記(I)で得られたスペーサー付き薄膜のスペーサー部の圧縮強度を微小圧縮試験機(MCTM-200、島津製作所製)を用いて評価した。直径50 $\mu$ mの平面圧子により、一定速度でスペーサー部に荷重を加え(0.27gf/sec.)、スペーサーに割れ、破壊が生じたときの荷重(破壊荷重)、歪み(破壊歪み:破壊時の圧縮変位をスペーサー高で割った値を%で表したもの)を測定した(測定温度:23℃)。結果を表1に示す。

## 【0058】(III) スペーサー付き薄膜の断面形状の評価

上記(I)で形成したスペーサー付き薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。断面形状の評価基準を図1に示す。形状がAやBのように長方形あるいは台形のスペーサーが薄膜上に形成された場合を良好(O)とし、Cのようにスペーサー部と薄膜の境界部に歪みが生じたり、Dのように薄膜部に膜荒れが見られたときは不良(X)とした。

## 【0059】(IV) 耐熱変形の評価

上記(I)で形成したスペーサー付き薄膜パターンをオープン中、250℃で60分加熱した。スペーサーの高さおよび保護膜部膜厚の寸法変化率が加熱前後で5%以内で断面形状に変化がない時をO、寸法変化率が5%を越える時、あるいは、パターンの断面形状が上記(II)においてA、B以外に変形したときをXとした。

## 【0060】(V) 透明性の評価

分光光度計(150-20型ダブルビーム(日立製作所(株)製))を用いて保護膜部の400~800nmの透過率を測定した。このとき最低透過率が95%を超えた場合を[O]、90~95%の場合を[Δ]、90%未満の場合を[X]とした。

## 【0061】(VI) 耐熱変色性の評価

測定基板を250℃のオープンで1時間加熱し、加熱前後における保護膜部の透過率の変化により耐熱変色性を評価した。このときの変化率が5%未満である場合を[O]、5~10%である場合を[Δ]、10%を超えた場合を[X]とした。なお透過率は(V)透明性の評価と同様に求めた。

## 【0062】(VII) 密着性の評価

プレッシャークッカー試験(120℃、湿度100%、4時間)後の基盤目テープ剥離試験により評価した。評価結果は基盤目100個中、残った基盤目の数で表した。

## 【0063】(VIII) ラビング耐性の評価

上記(I)で得られた基板に、液晶配向剤としてAL3046(ジェイエスアール(株)製)を液晶配向膜塗布用印刷機により塗布し、180℃で1時間乾燥し、乾燥膜厚0.05 $\mu$ mの塗膜を形成した。この塗膜に、ナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシン

18

により、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。この時、スペーサーパターンが剥がれたり、スペーサーが削られスペーサー高が低くなった場合を不良(X)、剥がれや、削れがなかった場合を良好(O)としてラビング耐性の評価を行った。

## 【0064】実施例2

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-2]を含む重合体溶液を使用した他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-2)を調製し評価した。結果を表1に示す。

## 【0065】実施例3

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-3]を含む重合体溶液を用いた他は、実施例2と同様にして組成物溶液(S-3)を調製し、評価した。結果を表1に示す。

## 【0066】実施例4

実施例1において、共重合体[A-1]を含む重合体溶液の代わりに共重合体[A-4]を含む重合体溶液を用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-4)を調製し評価した。結果を表1に示す。

## 【0067】実施例5

実施例2において、成分[B]として1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物(1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル)を30重量部用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-6)を調製し評価した。結果を表1に示す。

## 【0068】実施例6

実施例2において、成分[B]として2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2.6モル)との縮合物(2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル)を30重量部用いた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-8)を調製し評価した。結果を表1に示す。

## 【0069】実施例7

実施例2において、接着助剤として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5重量部と界面活性剤としてBM-1000を0.05重量部加えた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-7)を調製し評価した。結果を表1に示す。

## 【0070】実施例8

実施例2において、エポキシ樹脂としてエピコート828を5重量部加えた他は、実施例1と同様にして組成物溶液(S-8)を調製し評価した。結果を表1に示す。

(11)

19

20

【0071】

\* \* 【表1】

	保護膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	スペーサー 高さ( $\mu\text{m}$ )	破壊荷重 (gf)	破壊歪み (%)	断面形状	耐熱変形 (%)	透明性 (%)	耐熱変色性 (%)	密着性	ラビング 耐性
実施例1	1.5	3.5	14.0	65	B(O)	1.2(O)	98.2(O)	0.7(O)	100	O
実施例2	1.1	4.0	12.6	68	A(O)	2.8(O)	97.5(O)	1.0(O)	100	O
実施例3	1.2	3.9	13.6	66	B(O)	3.9(O)	96.3(O)	1.8(O)	100	O
実施例4	1.1	4.2	12.3	69	B(O)	4.5(O)	95.1(O)	2.9(O)	100	O
実施例5	1.5	3.6	14.5	66	B(O)	3.1(O)	97.8(O)	1.3(O)	100	O
実施例6	1.6	3.6	14.9	64	B(O)	3.3(O)	95.5(O)	1.5(O)	100	O
実施例7	1.4	3.7	13.3	67	B(O)	3.0(O)	96.9(O)	1.8(O)	100	O
実施例8	1.5	3.6	15.3	70	A(O)	2.2(O)	96.4(O)	2.3(O)	100	O

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、ラビングにより表示不良が生じないような高いラビング耐性、熱により形状の変化や変色がないような高い耐熱性あるいは液晶パネルにかかる外部圧力により形状が変化しないような高い圧縮強度を持つギャップ制御用柱状スペーサーを有する保護膜を形成するのに好適な感放射線性樹脂組成物を提供することができる。本発明の感放射線性樹脂組成物はカラーフィルターのスペーサー付き保護膜以外にも、薄膜トランジスタ(TFT)型液晶表示素子に層状に配置さ

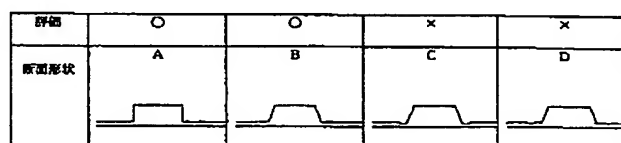
れる配線の間を絶縁するための層間絶縁膜(ギャップ制御用柱状スペーサーを有する)としても使用できる。また、TFT液晶表示素子の層間絶縁膜を着色層で形成する場合においては、本発明の組成物を使用してギャップ制御用柱状スペーサーを有する保護膜を着色層からなる層間絶縁膜上に形成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】スペーサーを有する保護膜の断面形状を示した説明図である。

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

// G 0 2 F 1/1333

5 0 5

G 0 2 F 1/1333

5 0 5

(72) 発明者 丹羽 一明

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72) 発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(12)

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AA13 AB13 AB17  
AC01 AD03 BE01 CB09 CB10  
CB11 CB13 CB14 CB15 CB16  
CB41 CB43 FA03 FA17 FA29  
FA30  
2H048 BB37  
2H090 HA05 HA08 HB13X HC05  
HC13 HD01 LA02 LA04 LA15  
MB01  
4J002 AC021 BC041 BC081 BC091  
BC121 BD031 BD101 BF021  
BG011 BG041 BG051 BG061  
BG071 BG101 BG111 BG131  
BH001 BL011 CD191 CD201  
EQ036 EV246 EV286 FD200  
FD310 FD340 GP03 GQ01